

PAT-NO: JP406145539A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06145539 A
TITLE: CYANINE COMPOUND
PUBN-DATE: May 24, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
HARADA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME FUJI PHOTO FILM CO LTD COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP04295163
APPL-DATE: November 4, 1992

INT-CL (IPC): C09B023/00, G01N033/48 , G03C001/12 , G11B007/24
US-CL-CURRENT: 548/455

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title compound having a reduced deleterious effect and is useful as a dye, a photographic dye, a dye for filtering, a recording compound of an optical information recording medium, a dye for staining a biological sample, a medicine or the like by forming a cyanine compound having a substituent in the methine chain of an indolenine cyanine dye.

CONSTITUTION: A cyanine compound of formula I wherein Z<SB>1</SB> and Z<SB>2</SB> are each a group of nonmetallic atoms necessary for forming the benzo fused ring or the naphtho fused ring substituted with an acidic substituent; R<SP>1</SP> is alkyl or aryl; R<SP>2</SP> and R<SP>3</SP> are each alkyl substituted with an acidic substituent; m is 2 or 3; X is an

anion; n is

1 or 2; and n is 1 when the dye forms an inner salt is provided.

This compound

is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula II

at 0-100°C in the presence of water or an organic solvent.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145539

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09B 23/00		L 7306-4H		
G01N 33/48		P 7055-2J		
G03C 1/12				
G11B 7/24	516	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-295163

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 原田 徹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

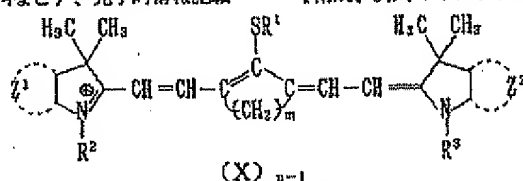
(54)【発明の名称】 シアニン化合物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 染料、写真用染料とくにハロゲン化銀写真感光材料染料(フィルター染料、イラジエーション防止染料、アンチハレーション用染料など)、光学的情報記録

媒体の記録用化合物、細胞等生体染料染色剤、もしくは医薬またはそれらの中間体として有用な化合物を提供する。

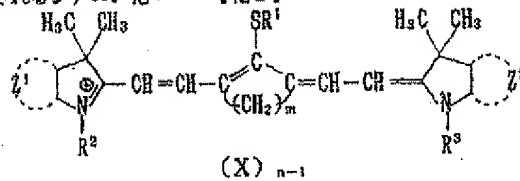
【構成】 次式のインドレニンシアニン類化合物。



(式中、Z¹ 及び Z² は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R¹ はアルキル基またはアリール基を表し、R² 及び R³ は各々酸性置換基で置換されたアルキ

ル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。)

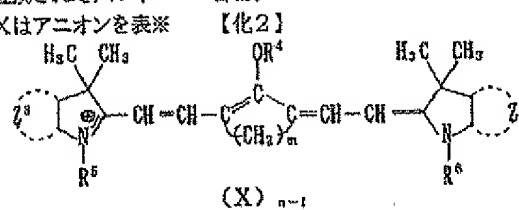
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(Ⅰ)で表されるシアニン化*
一般式(Ⅰ)

式中、Z¹ 及び Z² は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R¹ はアルキル基またはアリール基を表し、R² 及び R³ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表す
一般式(Ⅰ)

※し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

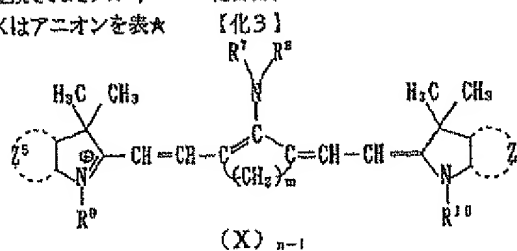
【請求項2】 下記一般式(Ⅱ)で表されるシアニン化合物。



式中、Z³ 及び Z⁴ は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R⁴ はアルキル基またはアリール基を表し、R⁵ 及び R⁶ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表す
一般式(Ⅱ)

※し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

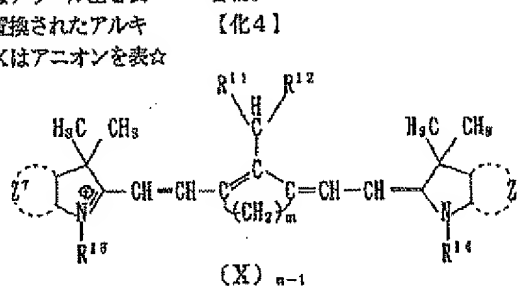
【請求項3】 下記一般式(Ⅲ)で表されるシアニン化合物。



式中、Z⁵ 及び Z⁶ は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R⁷ はアルキル基またはアリール基を表し、R⁸ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、R⁹ 及び R¹⁰ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表す
一般式(Ⅲ)

※し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

【請求項4】 下記一般式(Ⅳ)で表されるシアニン化合物。



式中、Z⁷ 及び Z⁸ は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R¹¹ 及び R¹² は各々シアノ基、スルホ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基またはスルホニル基を表し、R¹¹ と R¹² が互

◆いに結合し環を形成してもよい。R¹³ 及び R¹⁴ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

【請求項5】 一般式(Ⅰ)のR¹に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項6】 一般式〔II〕のR⁴に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項2に記載の化合物。

【請求項7】 一般式〔III〕のR⁷及び/またはR⁸に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【請求項8】 一般式〔IV〕のR¹¹および、またはR¹²に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項4に記載の化合物。

【請求項9】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項10】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項2に記載の化合物。

【請求項11】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【請求項12】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項4に記載の化合物。

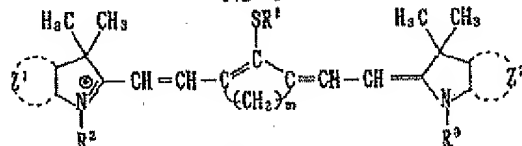
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインドレニシンアニン染料のメチン鎖に置換基を有す新規なシアニン化合物に関するものである。本発明は染料、写真用染料、フィルター用染料、光学情報記録媒体の記録用化合物、細胞等生体試料染色剤または医薬あるいはこれらの中間体として用いることが出来る新規な化合物に関するものである。

【0002】

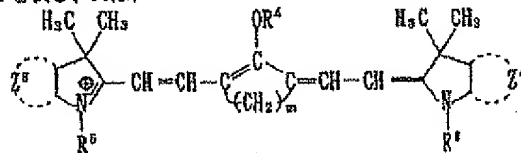
一般式〔I〕



(X)_{n-1}

【0006】式中、Z¹及びZ²は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R¹はアルキル基またはアリール基を表し、R²及びR³は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはア※

一般式〔II〕



(X)_{n-1}

【0008】式中、Z³及びZ⁴は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R⁴はアルキル基またはアリール基を表し、R⁵及びR⁶は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または3を表し、Xはア※

*【従来の技術】インドレニシンアニン化合物は特開昭62-123454号、特開平3-171136号、特開昭63-55544号、同64-33547号、特開平2-110548号、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J.Org.Chem)第57巻、4578~4580頁、1992年発行、等に記載された化合物が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ハロゲン化銀写真感光材料においては分光感度を調整したり、入射光の散乱による画像のボケ（イラジエーション）や写真乳剤と支持体との界面で起こる光の反射による画像のボケ（ハレーション）を防止するためにこれらの化合物を写真材料中に添加することが行われてきた。しかしながらこれらの化合物は写真乳剤に対して悪影響を与えたり、写真処理過程において完全に脱色されなかったり、溶液中あるいは写真材料中での経時安定性に劣り、有害な作用を引き起こすことがみられた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの有害な作用が少ない新規な化合物を提供するものである。下記に示す一般式〔I〕～〔IV〕の化合物によって解決された。

【0005】

【化5】

※ニオンを表し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

【0007】

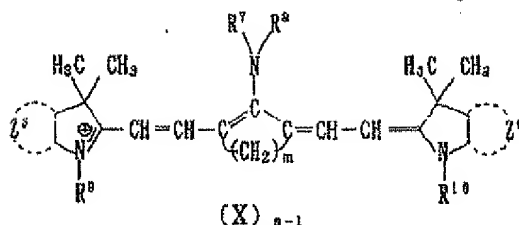
【化6】

★ニオンを表し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

【0009】

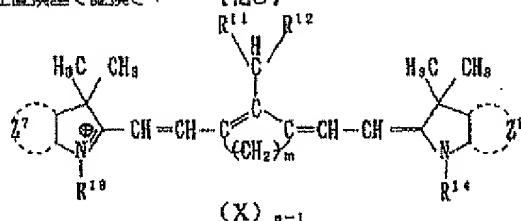
【化7】

5
一般式 (I11)



【0010】式中、 Z^6 及び Z^8 は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、 R^7 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^8 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^9 及び R^{10} は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、 m は2または3を表し、 X はアニオンを表し、 n は1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときは n は1である。

一般式 (IV)



【0012】式中、 Z^7 及び Z^8 は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、 R^{11} 及び R^{12} は各々シアノ基、スルホ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基またはスルホニル基を表し、 R^{11} と R^{12} が互いに結合し環を形成してもよい。 R^{13} 及び R^{14} は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、 m は2または3を表し、 X はアニオンを表し、 n は1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときは n は1である。

【0013】一般式 (I) から (IV) について詳しく述べる。 R^1 のアルキル基は炭素数1~8 (より好ましくは1~4) のアルキル基が好ましく分岐していてもよく、酸性置換基、水酸基、ハロゲン原子 (Cl、Br、F) 等で置換されていてもよい。特に好ましくは、酸性置換基で置換された炭素数1から4のアルキル基 (例えば、2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基、1, 2-ジカルボキシエチル基、2-スルホエチル基等) である。 R^1 のアリール基としてはフェニル基が好ましく、酸性置換基で置換されたフェニル基が特に好ましい。(例えば、2-カルボキシフェニル基、3, 4-ジカルボキシフェニル基、4-スルホフェニル基、3, 5-ジスルホフェニル基等) R^2 と R^3 は同じでも異なってもよく酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。(例えば、3-スルフォプロピル基、4-スルホブチル基、2-カルボキシエチル基等)

【0014】本発明において酸性置換基とは、スルホン酸基またはカルボン酸基を表し、スルホン酸基とはスルホ基またはその塩を、カルボン酸基とはカルボキシ基※50

※50 またはその塩をそれぞれ意味する。塩の例としては、Na、Kなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ピリジニウム、テトラブチルアンモニウムなどの有機アンモニウム塩を挙げることが出来る。本発明では化合物中に酸性置換基の上限は10個以下、好ましくは8個以下である。

【0011】

【化8】

R^{11} R^{12}

(X)_{n-1}

20 ※ またはその塩をそれぞれ意味する。塩の例としては、Na、Kなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ピリジニウム、テトラブチルアンモニウムなどの有機アンモニウム塩を挙げることが出来る。本発明では化合物中に酸性置換基の上限は10個以下、好ましくは8個以下である。

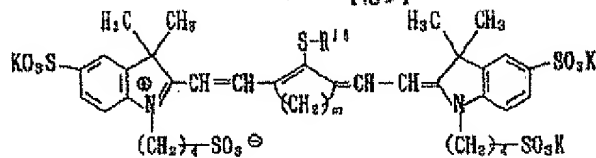
【0015】一般式 (II) で表される R^4 のアルキル基、アリール基は前述の R^1 のアルキル基、アリール基と、 R^5 および R^6 のアルキル基の前述の R^2 および R^3 のアルキル基と同義である。

【0016】一般式 (III) で表される R^7 、 R^8 のアルキル基、アリール基は前述の R^1 のアルキル基、アリール基と、 R^9 および R^{10} のアルキル基は前述の R^2 および R^3 のアルキル基と同義である。

【0017】一般式 (IV) で表されるアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基のアルキル部とアリール部は前述の R^1 はアルキル基とアリール基と同義である。カルバモイル基、スルホニル基はアルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。(アルキル基およびアリール基は前述の R^1 と同義である) また、 R^{11} と R^{12} が互いに結合し環を形成してもよい。(例えば、イソオキサゾロン環、ピラゾロン環、ピリドン環等、但しバルビツール酸は除く。) R^{13} および R^{14} のアルキル基は前述の R^2 および R^3 のアルキル基と同義である。

【0018】本発明の化合物は、適当な溶媒 (例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセルソルブなど) に溶解して用いられる。本発明の化合物は、写真用染料 (イラジエーション防止、ハレーション防止、フィルター染料) として有用である。本発明の写

真材料への使用は、特開昭62-121354号、特開 *【0019】本発明の具体例を以下に示す。
 平3-171136号記載の方法を用いることが出来 【0020】
 る。 *【化9】



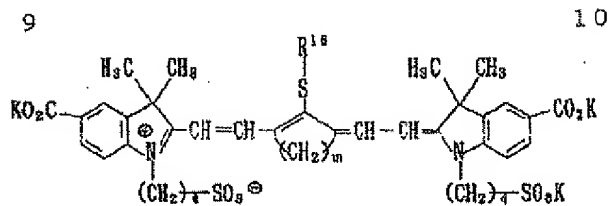
化合物	R ¹⁰	m
1	-CH ₂ CO ₂ K	2
2	"	3
3	-CH ₂ CH ₂ CO ₂ K	2
4	-CHCO ₂ K CH ₂ CO ₂ K	2
5		2
6		2
7		2

【0021】

※ ※【化10】

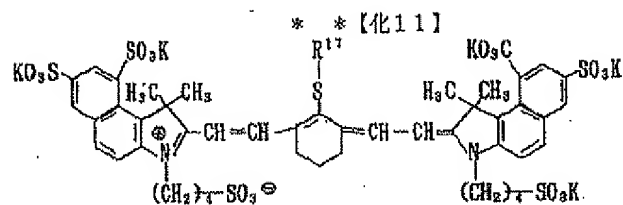
(6)

特開平6-145539



化合物	R ¹⁰	m
8	-CH ₂ CO ₂ K	2
9	"	3
10	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ K	3
11	-CHCO ₂ K CH ₂ CO ₂ K	3
12		3
13		2

【0022】



化合物	R ¹⁷
14	-CH ₂ CO ₂ K
15	-CHCH ₂ CO ₂ K CH ₂ CO ₂ K

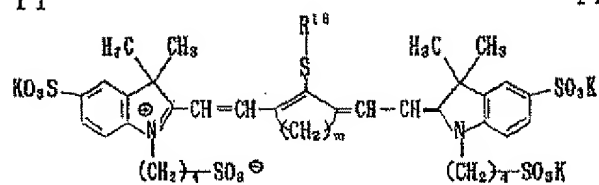
【0023】

※ ※ 【化12】

(7)

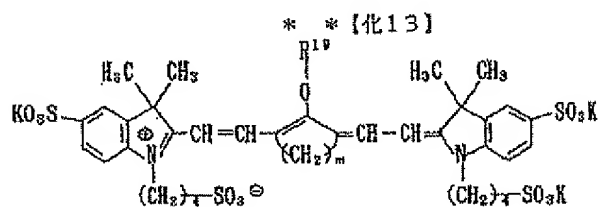
11

12



化合物	R ¹⁸	m
16		3
17	t-C ₄ H ₉	2
18	-C ₂ H ₄ SO ₃ K	2

[0024]



化合物	R ¹⁹	m
19		2
20		2
21		2
22		2
23		3

[0025]

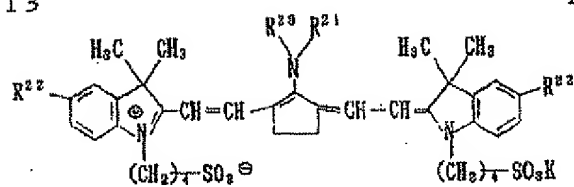
* * 【化14】

(8)

特開平6-145539

13

14



化合物	R ²⁰	R ²¹	R ²²
24		H	CO ₂ K
25	"	"	SO ₃ K
26		"	"
27		"	"
28	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	"
29	-CH ₂ CO ₂ K	H	"
30	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ K	H	"

{0026}

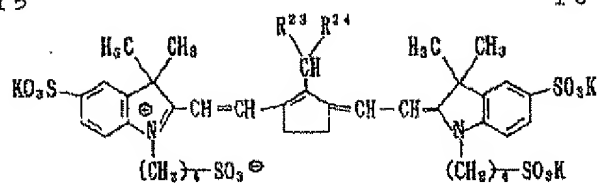
* * [化15]

(9)

特開平6-145539

15

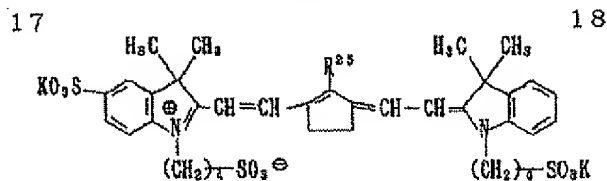
16



化合物	R ²³	R ²⁴
31	NC	NC
32	NC	
33		CO ₂ C ₂ H ₅
34		CO ₂ C ₂ H ₅
35	CH ₃ CO-	
36	NC-	CONHC ₂ H ₄ SO ₃ K
37	NC-	SO ₃ K

【0027】

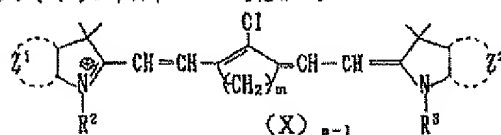
* * 【化16】



化合物	R ²⁵
38	
39	
40	

【0028】本発明の化合物は、一般式 (V) と一般式 (VI) で表される化合物を水あるいは有機溶媒 (例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセルソルブ等) 中、塩基 (例えば、ピリジン、トリエチルアミン等) の存在下、0-100℃で反応することによって得ることが出来る。

【0029】
【化17】



式中、Z¹、Z²、R²、R³、X、m、nは前述と同義である。

【0030】

一般式 (VI) R¹-SH、R⁴-OH、R⁷R⁸NHまたはR¹¹CH₂R¹²

式中、R¹、R⁴、R⁷、R⁸、R¹¹、R¹²は前述と同義である。

【0031】

【実施例】

実施例1

三カリウム4-[3,3-ジメチル-2-{7-[3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナートブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル}-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート (化合物A) (特開平3-171136号記載の方★化合物A)

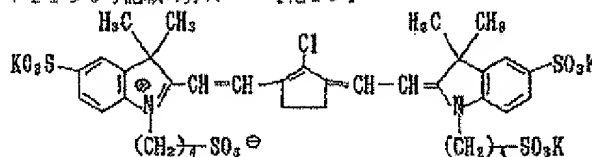
★法で合成) 3gを水15mlに溶解し、トリエチルアミン0.8mlおよびチオグリコール酸0.33gを加え室温で1時間攪拌した。反応終了後ろ過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物1を得た。

収量: 0.9g λ_{max} 813.7nm (H₂O)

e 1.74×10⁵

【0032】

【化19】



【0033】実施例2~18

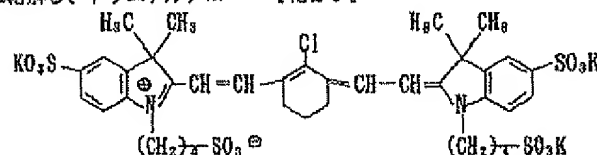
実施例1とほぼ同様な操作により下記の化合物を得た。*

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
2	813.7nm
4	817.9nm
6	820.2nm
8	819.8nm
10	793.7nm
12	799.8nm
14	816.4nm
16	793.6nm
18	816.1nm

【0035】実施例19

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-(7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナートブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-トリメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル)-5-スルホナートインドレニウム〕ブタンスルホナート(化合物B)(特開平3-171136号記載の方法で合成)3gを水15mlに溶解し、トリエチルア

※
化合物B



【0037】実施例20~23

実施例19と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0038】

【表2】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
19	776.1nm
20	780.0nm
21	781.0nm
22	790.0nm

【0039】実施例24

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-(7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナートブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル)-5-スルホナートインドレニウム〕ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)3gを水15mlに溶解し、トリエチルアミン0.8mlおよび3,5-ジスルホアニリン1.6gを加えスチームバス上で30分攪拌した。反応終了後、過

*【0034】

【表1】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
3	784.4nm
5	818.4nm
7	822.0nm
9	790.4nm
11	794.4nm
13	829.0nm
15	821.8nm
17	820.0nm

※ミン0.8mlおよび4-スルホフェノール0.84gを加えスチームバス上で30分攪拌した。反応終了後、過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物23を得た。

収量: 2.0g λ_{\max} 772.1nm (H₂O)

ϵ 2.38×10^5

【0036】

【化20】

30★し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物27を得た。

収量: 0.9g λ_{\max} 726.4nm (H₂O)

ϵ 0.95×10^5

【0040】実施例25~30

実施例24と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0041】

【表3】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
24	686.1nm
25	679.9nm
26	716.3nm
28	663.0nm
29	643.0nm
30	646.2nm

【0042】実施例31

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-(7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナート

ブチル) インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル]-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)2gを水10mlに溶解し、トリエチルアミン0.6mlおよびN-(2,5-ジスルホ)シアノアセトアニリド0.8gを加え室温で1時間攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物32を得た。

収量: 1.8g λ_{\max} 833.0nm (H₂O)

ϵ 1.93×10^5

【0043】実施例32~37

実施例31と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0044】

【表4】

例示化合物	λ_{\max} (H ₂ O)
31	681.8nm
33	788.0nm
34	795.0nm
35	788.0nm
36	820.0nm
37	798.0nm

【0045】実施例38

三カリウム4-[3,3-ジメチル-2-{7-[3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナートブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル]-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)2gを水10mlに溶解し、トリエチルアミン0.6mlおよび3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-N-(2-スルホエチル)-2-ピリドン0.56gを加えて室温で1時間攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物38を得た。

収量: 0.3g λ_{\max} 803.0nm (H₂O)

ϵ 1.38×10^5

【0046】実施例39~41

実施例38と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0047】

【表5】

例示化合物	λ_{\max} (H ₂ O)
39	783.0nm
40	729.8nm

【手続補正書】

【提出日】平成4年12月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

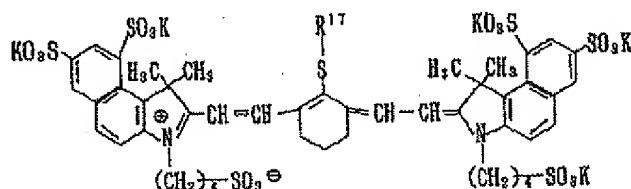
【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【化11】



化合物	R ¹⁷
14	-CH ₂ CO ₂ K
15	-CHCH ₂ CO ₂ K CH ₂ CO ₂ K

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

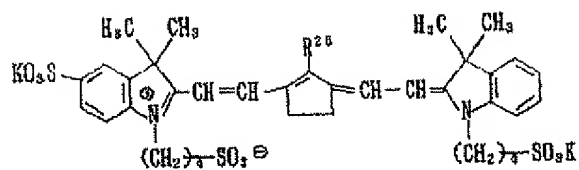
【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【化16】



化合物	R ²³
38	
39	
40	

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】実施例39～40

実施例38と同様な操作により下記の化合物を得た。

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the methine chain of an INDORENISHINANIN color at a new cyanine compound with a substituent. This invention relates to the new compound which can be used as biological material stains, such as a color, a color for photographs, a color for filters, a compound for record of an optical information record medium, and a cell, physic, or these intermediate fields.

[0002]

[Description of the Prior Art] The compound with which the INDORENISHINANIN compound was indicated by JP,62-123454,A, JP,3-171136,A, JP,63-55544,A, 64-33547, JP,2-110548,A, the 57th volume (J. Org.Chem) of journal OBU organic chemistry, 4578-4580 pages, the 1992 issue, etc. is known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to adjust spectral sensitivity or to prevent dotage (halation) of the image by reflection of the light which happens by dotage (irradiation) of the image by dispersion of incident light or the interface of a photographic emulsion and a base material in silver halide photosensitive material, adding these compounds in a photograph ingredient has been performed. However, to the photographic emulsion, it was not decolorized completely, or these compounds were [**** / having a bad influence] inferior to the stability with the passage of time in the inside of a solution or a photograph ingredient in the photographic-processing process, and causing a harmful operation was seen.

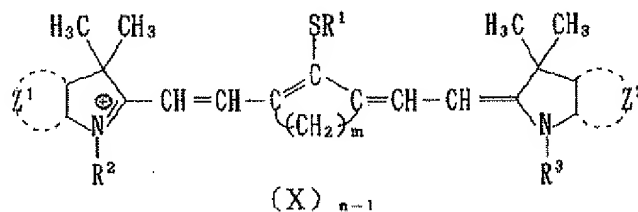
[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention offers a new compound with few these harmful operations. It was solved with the compound of a general formula [I] - [IV] shown below.

[0005]

[Formula 5]

一般式 [I]

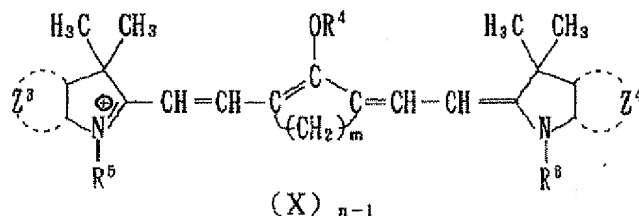


[0006] The inside of a formula, and Z1 And Z2 A nonmetal atom group required to form the benzocondensed ring or the naphth condensed ring permuted by the acid substituent is expressed, and it is R1. An alkyl group or an aryl group is expressed and it is R2. And R3 The alkyl group respectively permuted by the acid substituent is expressed, m expresses 2 or 3, X expresses an anion, and n expresses 1 or 2. n is 1 when a color forms inner salt.

[0007]

[Formula 6]

一般式 (II)

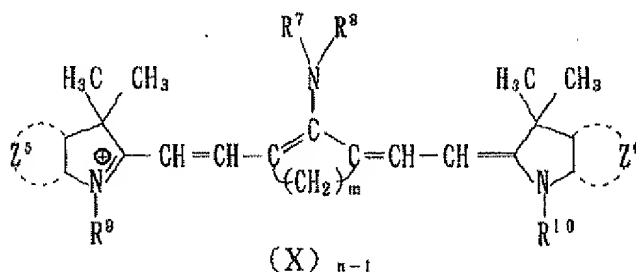


[0008] The inside of a formula, and Z3 And Z4 A nonmetal atom group required to form the benzocondensed ring or the naphth condensed ring permuted by the acid substituent is expressed, and it is R4. An alkyl group or an aryl group is expressed and it is R5. And R6 The alkyl group respectively permuted by the acid substituent is expressed, m expresses 2 or 3, X expresses an anion, and n expresses 1 or 2. n is 1 when a color forms inner salt.

[0009]

[Formula 7]

一般式 (III)

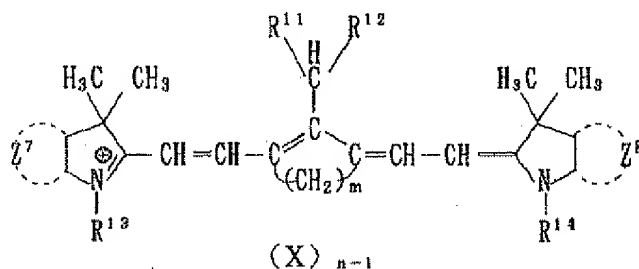


[0010] The inside of a formula, and Z5 And Z6 A nonmetal atom group required to form the benzocondensed ring or the naphth condensed ring permuted by the acid substituent is expressed, and it is R7. An alkyl group or an aryl group is expressed and it is R8. A hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group is expressed, and it is R9. And R10 expresses the alkyl group respectively permuted by the acid substituent, m expresses 2 or 3, X expresses an anion, and n expresses 1 or 2. n is 1 when a color forms inner salt.

[0011]

[Formula 8]

一般式 (IV)



[0012] The inside of a formula, and Z7 And Z8 A nonmetal atom group required to form the benzocondensed ring or the naphth condensed ring permuted by the acid substituent may be expressed, R11 and R12 express a cyano group, a sulfonic group, an alkyl carbonyl group, an aryl carbonyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a carbamoyl group, or a sulfonyl group respectively, and R11 and R12 may join together mutually, and they may form a ring. R13 and R14 express the alkyl group respectively permuted by the acid substituent, m expresses 2 or 3, X expresses an anion, and n expresses 1 or 2. n is 1 when a color forms inner salt.

[0013] [IV] is described in detail from a general formula [I]. R1 The alkyl group of carbon numbers 1-8 (preferably 1-4) may branch preferably, and the alkyl group may be permuted by the acid substituent, the hydroxyl group, the halogen atom (Cl, Br, F), etc. They are the alkyl groups (for example, a 2-

carboxyethyl group, a carboxymethyl group, 1, a 2-dicarboxy ethyl group, 2-sulfoethyl radical, etc.) of the carbon numbers 1-4 especially permuted by the acid substituent preferably. R1 As an aryl group, a phenyl group is desirable and especially the phenyl group permuted by the acid substituent is desirable. (For example, 2-carboxyphenyl radical, 3, a 4-dicarboxy phenyl group, 4-sulfophenyl radical, 3, a 5-disulfo phenyl group, etc.) R2 R3 Even when it is the same, the alkyl group which may differ and was permuted by the acid substituent is expressed, and it is the alkyl group of carbon numbers 1-5 preferably. (For example, 3-sulfo propyl group, 4-sulfo butyl, a 2-carboxyethyl group, etc.)

[0014] In this invention, an acid substituent expresses a sulfonic group or a carboxylic-acid radical, and a sulfonic group or its salt is meant as a sulfonic group, and it means a carboxyl group or its salt as a carboxylic-acid radical, respectively. As an example of a salt, organic ammonium salt, such as alkali-metal salts, such as Na and K, ammonium salt, triethyl ammonium, tributyl ammonium, pyridinium, and tetrabutylammonium, can be mentioned. In this invention, ten or less upper limits of an acid substituent are eight or less pieces preferably in a compound.

[0015] R4 expressed with a general formula [II] An alkyl group and an aryl group are the above-mentioned R1. An alkyl group, an aryl group, and R5 And R6 The above-mentioned R2 of an alkyl group And R3 It is synonymous with an alkyl group.

[0016] R7 expressed with a general formula [III], and R8 The alkyl group of R1 of the above-mentioned [an alkyl group and an aryl group], an aryl group, and R9 And R2 of the above-mentioned [the alkyl group of R10] And R3 It is synonymous with an alkyl group.

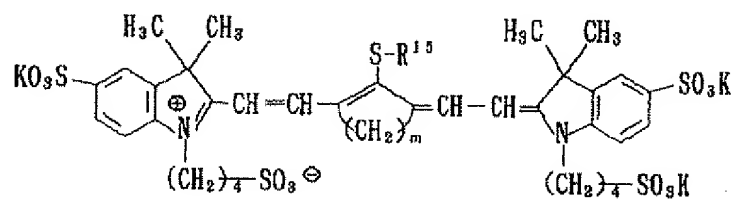
[0017] The alkyl section and the aryl section of an alkyl carbonyl group, an aryl carbonyl group, an alkoxy carbonyl group, and an aryloxy carbonyl group which are expressed with a general formula [IV] are the above-mentioned R1. It is synonymous with an alkyl group and an aryl group. The carbamoyl group and the sulfonyl group may be permuted by the alkyl group or the aryl group. (The alkyl group and the aryl group are synonymous with the above-mentioned R1) R11 and R12 may join together mutually, and may form a ring again. (For example, an iso oxazolone ring, a pyrazolone ring, a pyridone ring, etc. remove barbituric acid.) The alkyl group of R13 and R14 is the above-mentioned R2. And R3 It is synonymous with an alkyl group.

[0018] The compound of this invention is dissolved and used for suitable solvents (for example, water, methyl alcohol, ethyl alcohol, methyl Cellosolve, etc.). The compound of this invention is useful as a color for photographs (irradiation prevention, antihalation, filter color). The use to the photograph ingredient of this invention can use an approach JP,62-121354,A and given in JP,3-171136,A.

[0019] The example of this invention is shown below.

[0020]

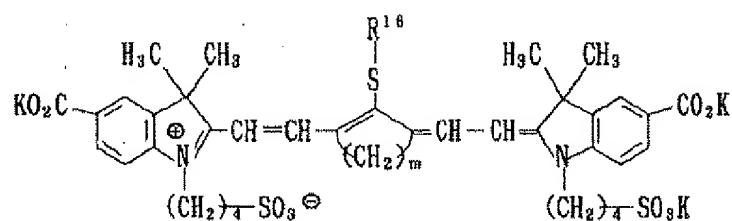
[Formula 9]



化合物	R ¹⁵	m
1	-CH ₂ CO ₂ K	2
2	"	3
3	-CH ₂ CH ₂ CO ₂ K	2
4	$\begin{array}{c} \text{---CHCO}_2\text{K} \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{K} \end{array}$	2
5		2
6		2
7		2

[0021]

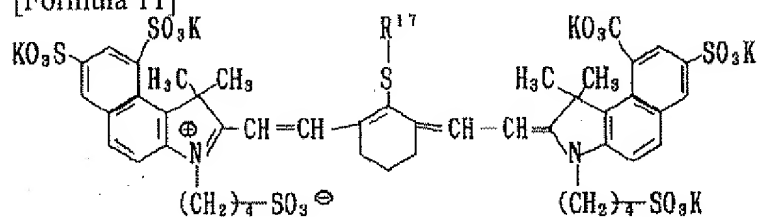
[Formula 10]



化合物	R ¹⁶	m
8	-CH ₂ CO ₂ K	2
9	//	3
10	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ K	3
11	-CHCO ₂ K CH ₂ CO ₂ K	3
12		3
13		2

[0022]

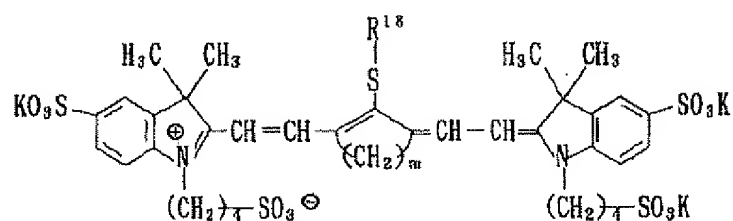
[Formula 11]



化合物	R ¹⁷
14	-CH ₂ CO ₂ K
15	-CHCH ₂ CO ₂ K CH ₂ CO ₂ K

[0023]

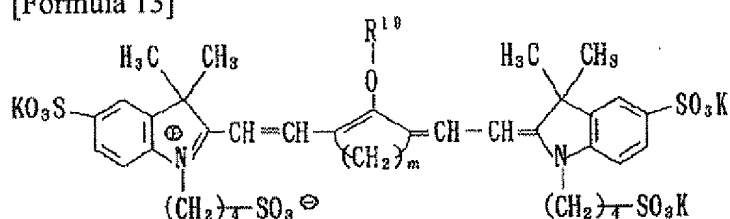
[Formula 12]



化合物	R ¹⁸	m
16		3
17	t-C ₄ H ₉	2
18	-C ₂ H ₄ SO ₃ K	2

[0024]

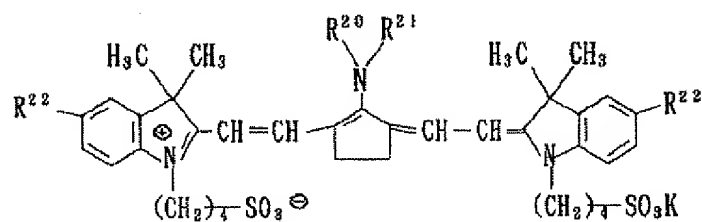
[Formula 13]



化合物	R ¹⁹	m
19		2
20		2
21		2
22		2
23		3

[0025]

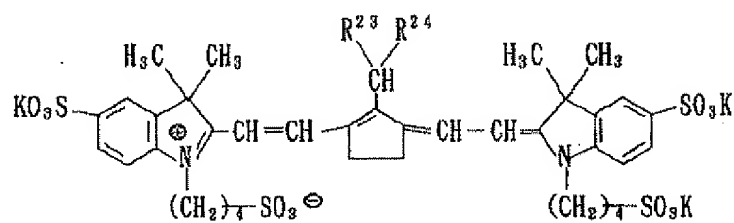
[Formula 14]



化合物	R^{20}	R^{21}	R^{22}
24		H	CO_2K
25	"	"	SO_3K
26		"	"
27		"	"
28	$-CH_2CO_2CH_3$	$-CH_2CO_2CH_3$	"
29	$-CH_2CO_2K$	H	"
30	$-CH_2CH_2SO_3K$	H	"

[0026]

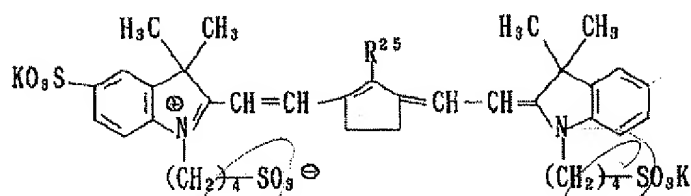
[Formula 15]



化合物	R^{23}	R^{24}
31	NC	NC
32	NC	
33		$CO_2C_2H_5$
34		$CO_2C_6H_5$
35	CH_3CO-	
36	NC—	$CONHC_2H_4SO_3K$
37	NC—	SO_3K

[0027]

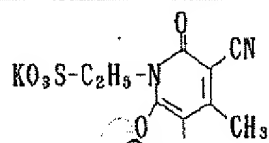
[Formula 16]



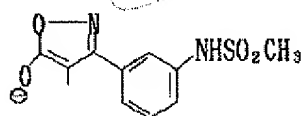
化合物

R²⁵

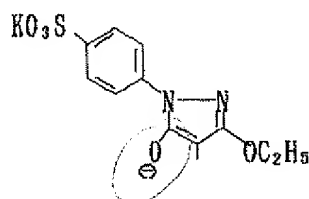
38



39



40

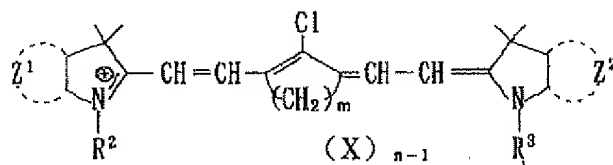


[0028] The compound of this invention can obtain the compound expressed with a general formula (V) and a general formula (VI) by reacting at zero to 100 degree C under existence of bases (for example, a pyridine, triethylamine, etc.) among water or an organic solvent (for example, methyl alcohol, ethyl alcohol, methyl Cellosolve, etc.).

[0029]

[Formula 17]

一般式 (V)

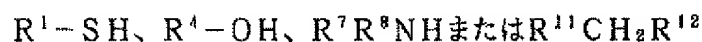


式中、Z¹、Z²、R²、R³、X、m、nは前述と同義である。

[0030]

[Formula 18]

一般式 (VI)



式中、R¹、R⁴、R⁷、R⁸、R¹¹、R¹²は前述と同義である。

[0031]

[Example]

Example 1 San potassium 4-[3, 3-dimethyl-2-{7-[3, 3-dimethyl-5-sulfonate - (4-sulfonate butyl) Indoline-2-ylidene]-4-chloro -3, 5-dimethylene - 1, 3, and 5-heptatrienyl}-5-sulfonate INDORE nium] butane sulfonate (compound A) (it compounds by approach given in JP,3-171136,A) 3g It dissolved in 15ml of water, triethylamine 0.8ml and 0.33g of thioglycolic acid were added, and it stirred at the room

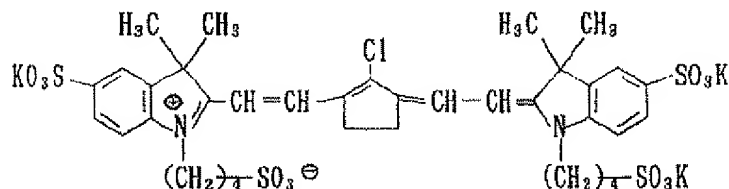
temperature for 1 hour. It filtered after reaction termination, and recrystallized from the mixed solution of methyl alcohol and potassium acetate, and the instantiation compound 1 was obtained.

Yield: 0.9g λ_{max} 813.7nm (H₂O)

epsilon 1.74x10⁵ [0032]

[Formula 19]

化合物A



[0033] The following compound was obtained by the almost same actuation as two to example 18 example 1.

[0034]

[Table 1]

例示化合物	λ_{max} (H ₂ O)	例示化合物	λ_{max} (H ₂ O)
2	813.7 nm	3	784.4 nm
4	817.9 nm	5	818.4 nm
6	820.2 nm	7	822.0 nm
8	819.8 nm	9	790.4 nm
10	793.7 nm	11	794.4 nm
12	799.8 nm	13	829.0 nm
14	816.4 nm	15	821.8 nm
16	793.6 nm	17	820.0 nm
18	816.1 nm		

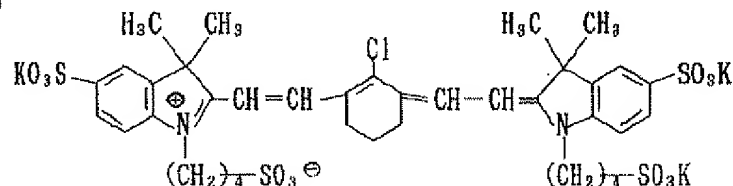
[0035] Example 19 San potassium 4-[3,3-dimethyl-2-{7-[3,3-dimethyl-5-sulfonate-(4-sulfonate butyl) indoline-2-ylidene]-4-chloro-3,5-trimethylene-1,3, and 5-heptatrienyl}-5-sulfonate INDORE nium] butane sulfonate (compound B) (it compounds by approach given in JP,3-171136,A) 3g It dissolved in 15ml of water, triethylamine 0.8ml and 4-sulfo phenol 0.84g were added, and it stirred on the steam bath for 30 minutes. It filtered after reaction termination, and recrystallized from the mixed solution of methyl alcohol and potassium acetate, and the instantiation compound 23 was obtained.

Yield: 2.0g λ_{max} 772.1nm (H₂O)

epsilon 2.38x10⁵ [0036]

[Formula 20]

化合物B



[0037] The following compound was obtained by the same actuation as 20 to example 23 example 19.

[0038]

[Table 2]

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
19	776.1 nm
20	780.0 nm
21	781.0 nm
22	790.0 nm

[0039] Example 24 San potassium 4-[3, 3-dimethyl-2-{7-[3, 3-dimethyl-5-sulfonate - (4-sulfonate butyl) Indoline-2-ylidene]-4-chloro -3, 5-dimethylene - 1, 3, and 5-heptatrienyl}-5-sulfonate INDORE nium] butane sulfonate (compound A) (it compounds by approach given in JP,3-171136,A) 3g It dissolved in 15ml of water, triethylamine 0.8ml and 3, and 5-disulfo aniline 1.6g was added, and it stirred on the steam bath for 30 minutes. It filtered after reaction termination, and recrystallized from the mixed solution of methyl alcohol and potassium acetate, and the instantiation compound 27 was obtained. Yield: 0.9g λ_{\max} 726.4nm (H₂O)

epsilon 0.95x10⁵ [0040] The following compound was obtained by the same actuation as 25 to example 30 example 24.

[0041]

[Table 3]

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
24	686.1 nm
25	679.9 nm
26	716.3 nm
28	663.0 nm
29	643.0 nm
30	646.2 nm

[0042] Example 31 San potassium 4-[3, 3-dimethyl-2-{7-[3, 3-dimethyl-5-sulfonate - (4-sulfonate butyl) Indoline-2-ylidene]-4-chloro -3, 5-dimethylene - 1, 3, and 5-heptatrienyl}-5-sulfonate INDORE nium] butane sulfonate (compound A) (it compounds by approach given in JP,3-171136,A) 2g It dissolved in 10ml of water, triethylamine 0.6ml and N-(2, 5-disulfo) cyano acetanilide 0.8g were added, and it stirred at the room temperature for 1 hour. It filtered after reaction termination, and recrystallized from the mixed solution of methyl alcohol and potassium acetate, and the instantiation compound 32 was obtained.

Yield: 1.8g λ_{\max} 833.0nm (H₂O)

epsilon 1.93x10⁵ [0043] The following compound was obtained by the same actuation as 32 to example 37 example 31.

[0044]

[Table 4]

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
31	6 8 1 . 8 nm
33	7 8 8 . 0 nm
34	7 9 5 . 0 nm
35	7 8 8 . 0 nm
36	8 2 0 . 0 nm
37	7 9 8 . 0 nm

[0045] Example 38 San potassium 4-[3, 3-dimethyl-2-{7-[3, 3-dimethyl-5-sulfonate - (4-sulfonate butyl) Indoline-2-ylidene]-4-chloro -3, 5-dimethylene - 1, 3, and 5-heptatrienyl}-5-sulfonate INDORE nium] butane sulfonate (compound A) (it compounds by approach given in JP,3-171136,A) 2g It dissolved in 10ml of water, triethylamine 0.6ml and 3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-N-(2-sulfoethyl)-2-pyridone 0.56g were added, and it stirred at the room temperature for 1 hour. It filtered after reaction termination, and recrystallized from the mixed solution of methyl alcohol and potassium acetate, and the instantiation compound 38 was obtained.

Yield: 0.3g λ_{\max} 803.0nm (H₂O)

epsilon 1.38x10⁵ [0046] The following compound was obtained by the same actuation as 39 to example 41 example 38.

[0047]

[Table 5]

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
39	7 8 3 . 0 nm
40	7 2 9 . 8 nm

[Translation done.]